Über Cyanbenzylamine

und über deren eigentümliches Verhalten bei einigen ihrer Reaktionen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Kurt Wolter
gepr. Nahrungsmittelchemiker
aus Finsterwalde.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 1908.

Erlangen.
K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1908.

91

Referent: Herr Prof. Dr. Paal.

Dekan: Herr Prof. Dr. P. Hensel.

Meiner Mutter

und

dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0142

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Die von verschiedenen Forschern angestellten Versuche, den o-Cyanbenzaldehyd darzustellen, waren alle ergebnislos geblieben; die leichte Verseifbarkeit der Cyangruppe war wohl der Hauptgrund, der die Versuche scheitern ließ.

Der p- und m-Aldehyd wurden zuerst von Reinglaß[1]) durch Kochen der entsprechenden Cyanbenzylchloride mit Kupfernitrat oder der Cyanbenzalchloride mit Silbernitrat erhalten. Ich prüfte die Darstellung nach der ersten Methode nach und fand, daß die Ausbeuten bei diesem Verfahren nur sehr minimale waren. Reinglaß gibt an, daß bei der zweiten Methode bessere Resultate erzielt wurden.

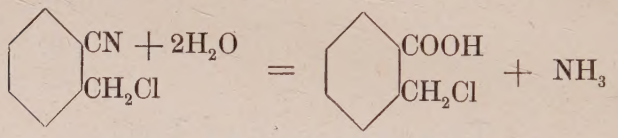
Nathan Moses[2]) erhöhte dann die Ausbeuten auf 70 %, indem er 40 Stunden im Sieden erhielt.

Alle diese Verfahren stellten sich als unbrauchbar heraus für die Darstellung des o-Cyanbenzaldehydes.

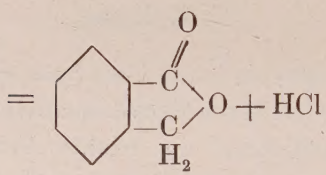
[1]) Ber. 24. 2421.

[2]) Ber. 33. 2624.

Th. Posner[1]) erhielt beim Kochen von o-Cyanbenzylchlorid mit einer wässerigen Lösung von Kupfernitrat in einer Kohlensäureatmosphäre als Reaktionsprodukt Phtalid, $C_8H_6O_2$



intermediär
Chlortoluylsäure.

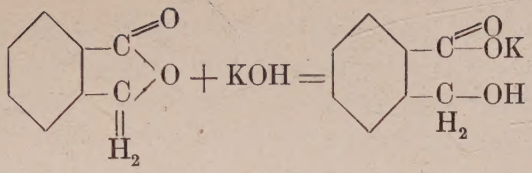


Derselbe Forscher modifizierte dann die Methode derartig, daß er, um die verseifende Wirkung der Salzsäure aufzuheben, von Anfang der Reaktion fein verteiltes $CaCO_3$ beigab. Er erhielt ein braunes Öl, das teilweise kristallinisch erstarrte und das Fehlingsche Lösung ziemlich stark reduzierte. Posner nimmt an, daß in diesem Öl der gesuchte Aldehyd enthalten war; es gelang ihm aber nicht, denselben zu isolieren; er erhielt auch hier wieder nur Phtalid. Es gelang ihm auch nicht, das Oxim des Aldehydes aus diesem Reaktionsgemisch darzustellen, er bekam neben schmierigen Produkten o-Oxymethylbenzoesäure, die normal bei der Einwirkung von Alkali auf Phtalid[2]) entsteht.

---

[1]) Ber. 30. 1693.

[2]) Ber. 10. 1446.



Die Versuche Posners durch Einwirkung von Silberoxyd auf o-Cyanbenzalchlorid zum Aldehyd zu gelangen, waren ebenfalls erfolglos.

Nun versuchte dieser Forscher, auf anderem Wege das Oxim des Aldehydes zu erhalten. Er erhitzte o-Cyanbenzalchlorid mit einer Lösung von Hydroxylamin in Alkohol unter Druck auf 100° und erhielt schließlich ein Öl, das großenteils kristallinisch erstarrte. Die Kristalle bestanden aus einem Gemisch von o-Cyanbenzaldoxim, Phtalimid und Salmiak. Es gelang ihm, das Oxim zu isolieren und genau zu analysieren.

Auch die Versuche, den Aldehyd aus o-Aminobenzaldehyd nach Sandmeyer durch Eintragen in eine heiße Kaliumkupfercyanürlösung darzustellen, scheinen erfolglos gewesen zu sein, ich fand darüber in der Literatur keine Angaben; m-Aldehyd wurde auf diese Weise von den Höchster Farbwerken[1]) und p-Aldehyd nach dem gleichen Verfahren von Hantzsch[2]), wenn auch in geringer Ausbeute, dargestellt.

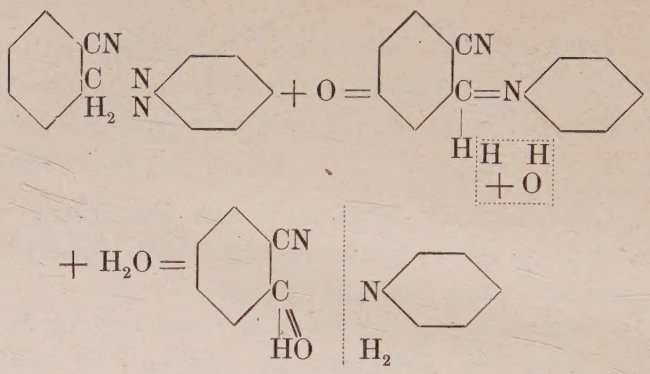
W. Landsberger[3]) versuchte vom o-Cyanbenzylanilin ausgehend, durch Oxydationsmethoden über die o-Cyanbenzylidenverbindung und durch deren nachherige Spaltung durch Säuren zum o-Cyanbenzaldehyd zu kommen.

---

[1]) D.R.P. 70537; Frdl. III, 162.

[2]) Ph. Ch. 13. 522.

[3]) Ber. 31. 2882.



Er versuchte auf einem Wege zum Ziele zu gelangen, den zuerst O. Fischer[1]) betreten hat, nämlich die Gruppe $R \cdot CH_2 - NH - R$ durch Oxydieren in $R \cdot CH = N - R$ zu verwandeln, die dann mit Säuren leicht in Aldehyd und Amin spaltbar ist. O. Fischer erreichte dies Ziel durch Oxydation von Benzylanilin zu Benzylidenanilin mittels salpetriger Säure. A. Berg[2]) verfuhr ähnlich, indem er unterchlorige Säure anwandte, wobei er zu Chloraminen gelangte, die dann beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Abscheidung von KCl zu Äthylidenbasen oxydiert waren. Durch Kochen mit Säuren tritt dann die Spaltung in Aldehyd und primare Base ein. Das Endprodukt bei dem Versuche von Landsberger, bei dem er unterchlorige Säure als Oxydationsmittel nahm, war eine leicht verpuffende Substanz, die er als chlorsaures o-Cyanbenzylanilin identifizieren konnte.

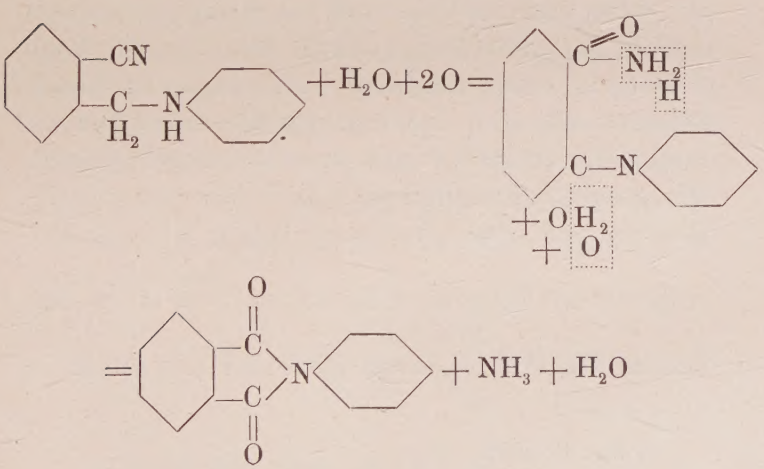
Landsberger schlug nun einen anderen Weg ein, er benutzte das den Farbwerken von Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. patentierte Verfahren[3]) über die

[1]) Ber. 19.748.

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. 6, 3. 289 u. Bull. de la soc. Chim. 3. 17—18. 297.

[3]) Patentanmeldung F. 9084 IV 12.

allgemeine Darstellung aromatischer Aldehyde. Auch hier wird analog den Versuchen von O. Fischer durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ in saurer oder mit $KMnO_4$ in neutraler oder schwach alkalischer Lösung die Benzyl- in die Benzylidenverbindung übergeführt, welch letztere dann wieder durch Säuren in der oben angeführten Weise gespalten wird. Bei zwei Versuchen, die Landsberger hier anstellte, erhielt er: 1. bei starker Kühlung sehr langsame und unvollständige Reaktion; das Endresultat war ein Öl, und Zurückgewinnung des größten Teiles vom Ausgangsmaterial. 2. Bei einer Temperatur von 15—20° war die Reaktion bedeutend energischer und schneller, das Resultat war Phtalanil. Es war also die $-CH_2-$-Gruppe zur $-C=O$-Gruppe oxydiert und die $C=N$-Gruppe unter Abspaltung von NH_3 verseift worden, statt daß je ein H-Atom der $-CH_2-$ und der NH-Gruppe wegoxydiert worden war. —

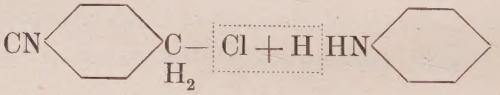


Über Cyanbenzylamine und vergleichende Untersuchungen ihrer Reaktionen.

1. Cyanbenzylaniline.

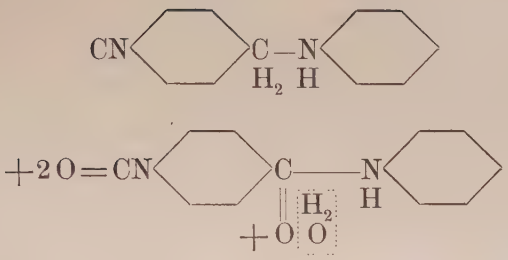
Herr Prof. Dr. O. Fischer beauftragte mich, das Studium der Cyanbenzylamine von neuem in Angriff zu nehmen, um festzustellen, inwieweit die Unterschiede bei den Reaktionen der Cyanbenzylamine durch die Stellung der Cyangruppe beeinflußt werden. Die Ergebnisse der Untersuchung sind am Schlusse der Abhandlung kurz zusammengefaßt.

Das p-Cyanbenzylanilin erhielt ich nach der von Landsberger[1]) für die o-Verbindung beschriebenen Methode aus p-Cyanbenzylchlorid + Anilin.



Der Versuch der Oxydation der Base wurde einmal mit einem geringen Überschuß von $KMnO_4$ und einmal mit der doppelten Menge, für 1 Atom Sauerstoff auf 1 Molekül Base berechnet, ausgeführt. In beiden Fällen resultierte p-Cyanbenzoylanilin neben viel unveränderter Base, Öl und verhältnismäßig geringen Mengen p-Cyanbenzaldehyd. Auch hier war also die Reaktion zum großen Teil so verlaufen, wie beim Versuche Landsbergers, $-CH_2-$ war zu $-C=O$ oxydiert worden, die $C=N$-Gruppe blieb aber hier intakt.

[1]) Ber. 31. 2882.



Also auch bei dieser Verbindung verlief die Reaktion nicht glatt in der gewünschten Weise; es wurden weitere Versuche deshalb hier nicht angestellt.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. O. Fischer wurde nun zur Untersuchung einer anderen Reaktion gegriffen, die zuerst bei verschiedenen p- und m-Cyanbenzylaminen erprobt und zum Vergleich dann bei den entsprechenden o-Basen angewendet werden sollte.

O. Fischer[1]) fand, wie schon auf S. 8 angegeben, bei der Untersuchung einiger Nitrosamine sekundärer Basen, daß bei der Behandlung von Nitrosobenzylanilin mit alkoholischer Salzsäure in absolut ätherischer Lösung ein salzsaures Salz abgeschieden wurde, das durch Wasser sehr leicht in Benzaldehyd und Anilin gespalten wurde. Die Reaktion verläuft so, daß die alkoholische Salzsäure die N = O-Gruppe abspaltet, die dann durch Luftsauerstoff in NO_2 oder N_2O_3 übergeführt wird, oxydierend auf die zurückgebildete sekundäre Base einwirkt und das Salz der Benzylidenbase entstehen läßt.

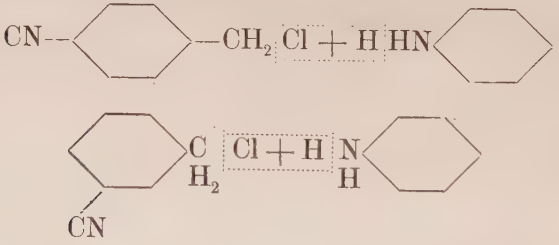
$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH + N_2O_3 = \begin{matrix} C_6H_5CH \\ CH_5 \end{matrix}\!\!>\!N + H_2O + 2NO$$

[1]) Ber. 19. 748 u. Liebg. Ann. 241. 328.

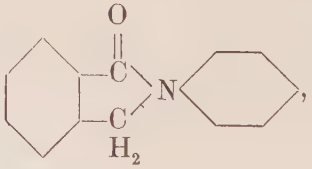
Diese Benzylidenverbindung zerfällt dann leicht mit Wasser in Benzaldehyd und Anilin.

Es wurde dementsprechend beabsichtigt, verschiedene sekundäre Cyanbenzylamine darzustellen, ihre Nitrosoverbindungen zu erhalten, um dann nach der oben beschriebenen Reaktion zu den entsprechenden Benzylidenverbindungen und schließlich zu den Cyanbenzaldehyden zu gelangen.

Zuerst stellte ich zu diesem Zwecke die drei Cyanbenzylaniline dar. Die o-Verbindung wurde, wie schon erwähnt, von Landsberger[1]) aus o-Cyanbenzylchlorid + Anilin erhalten. Ich stellte das p- und m-Cyanbenzylanilin aus den entsprechenden Chloriden + Anilin nach der von Landsberger für den o-Körper gegegebenen Vorschrift dar.

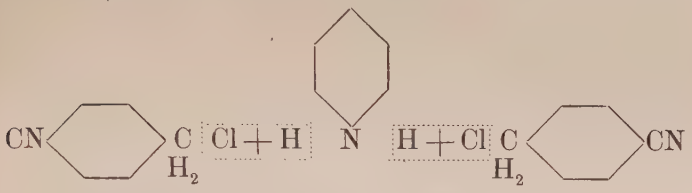


Bei der Darstellung der o- und p-Verbindung erhielt ich je ein Nebenprodukt in geringer Menge (ca. 3—4 %) und zwar war neben o-Cyanbenzylanilin noch Phtalidanil



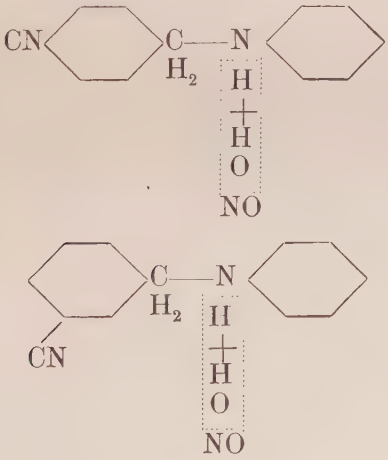
[1]) Ber. 31. 2882.

neben p-Cyanbenzylanilin die tertiäre Base das Diparadicyandibenzylanilin entstanden.



Das bei der o-Verbindung entstandene Phtalidanil scheint auch Landsberger erhalten, aber nicht erkannt zu haben, er berichtet[1]): „Das überschüssige Anilin treibt man ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und filtriert von einigen nicht gelösten Flocken“. Diese nicht gelösten Flocken sind das Phtalidanil.

Die Bildung des p- und m-Cyanbenzylphenylnitrosamins ging in stark verdünnter, schwach schwefelsaurer Lösung beim Zutropfen von Nitritlösung glatt und quantitativ von statten.



[1]) Ber. 31. 2882.

Beim o-Cyanbenzylanilin trat keine Reaktion ein. Wir haben es hier mit einer interessanten Tatsache des Nichteintretens einer bei den isomeren Meta- und Paracyanbenzylanilinen leicht verlaufenden Reaktion zu tun, die wiederum die Behinderung von chemischen Prozessen durch sterische Einflüsse, hier durch die Cyangruppe in Orthostellung beweist.

Durch Modifikation der Versuchsbedingungen, es wurde in äther-alkoholischer Lösung mit Eisessig und Amylnitrit gearbeitet, konnte ebenfalls keine Einwirkung erzielt werden. Desgleichen führte auch der Versuch über das intermediär gebildete o-Nitrosamin direkt zur Benzylidenbase zu gelangen, bei dem ich in absolut ätherischer Lösung mit alkoholischer Salzsäure und Amylnitrit einwirkte, nicht zum Ziele, ich erhielt aus den Lösungen stets die unangegriffene Base quantitativ zurück und so mußte denn die o-Base für diese Versuchsreihe schon hier ausgeschaltet werden.

Nun ließ ich auf das p-Cyanbenzylphenylnitrosamin in absolut ätherischer Lösung alkoholischer Salzsäure einwirken, um die Benzylidenverbindung darzustellen, es trat Reaktion ein, nach und nach schied sich ein kristallinisches Salz ab, das als zurückgebildetes salzsaures p-Cyanbenzylanilin erkannt wurde. Ein zweiter Versuch, bei dem mit mehr alkoholischer Salzsäure gearbeitet wurde, verlief ebenfalls erfolglos. Die gleichen Reaktionen führte ich dann mit dem m-Cyanbenzylphenylnitrosamin aus, auch hier wurde wie bei der p-Verbindung das salzsaure Salz der ursprünglichen sekundären Base zurückgebildet.

O. Fischer[1]) hat schon in seiner Abhandlung beschrieben, daß die Überführung der Nitrosamine in

[1]) Liebg. Ann. 241. 331.

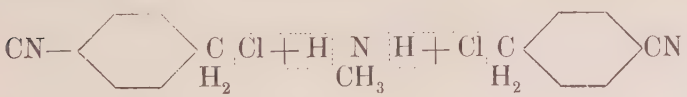
die Benzylidenbasen nicht in jedem Falle gelingt, auch er erhielt bei der Behandlung von Nitrosodibenzylamin mit alkoholischer Salzsäure das salzsaure Dibenzylamin zurück.

Es wäre möglich, daß der Eintritt der Reaktion abhängig ist von der Stärke der Basizität der Verbindung, oder daß die Größe des Moleküles der mit den Chloriden gekuppelten primären Basen für die Reaktion von Bedeutung ist. Vielleicht ließen sich auch Einwirkungsunterschiede feststellen beim Vergleich von aliphatischen mit aromatischen Basen. Alle diese Gründe lassen sich schließlich auch dafür anführen, daß die Bildung eines o-Cyanbenzylphenylnitrosamins von einem dieser Fälle abhängig sein könnte.

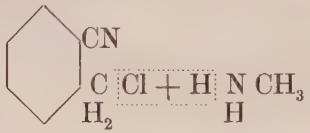
2. Cyanbenzylmethylamine.

Meine nächsten Versuche gingen dahin, die sekundären p- und o-Cyanbenzylmethylamine darzustellen und diese zunächst auf ihre Reaktionsfähigkeit gegen salpetrige Säure zu untersuchen. Der Zweck dieser Versuche war selbstverständlich der, festzustellen, ob bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Cyanbenzylamine die Basizität der Substanz von Einfluß ist.

Ich erhielt durch Eintragen von p-Cyanbenzylchlorid in eine alkoholische Methylaminlösung eine Base, die auf Zusatz von salpetriger Säure nicht reagierte; es entstand kein Nitrosamin und durch die Analyse der Verbindung wurde festgestellt, daß die tertiäre Base, das Diparadicyandibenzylmethylamin entstanden war

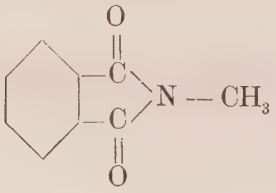


Jetzt wurde zur Darstellung der o-Verbindung geschritten. Es wurden zwei Versuche nebeneinander gemacht, der eine genau unter den Verhältnissen wie bei der p-Verbindung beschrieben, beim andern wurde in größerer Verdünnung, aber mit einem starken Überschuß von Methylamin gearbeitet (4 Moleküle). In beiden Fällen erhielt ich merkwürdigerweise die sekundäre Base, das o-Cyanbenzylmethylamin.

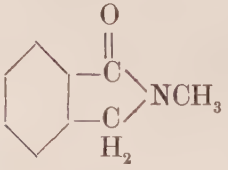


Auch von dieser Verbindung konnte kein Nitrosamin erhalten werden.

Bei der Gewinnung des o-Cyanbenzylmethylamins konnte noch ein Nebenprodukt isoliert werden, dessen Entstehungsweise leider mit Sicherheit nicht festgestellt werden konnte. Es war das von verschiedenen Forschern dargestellte Methylphtalimid [1]).



Es hätte sich durch Verseifung Methylphtalimidin



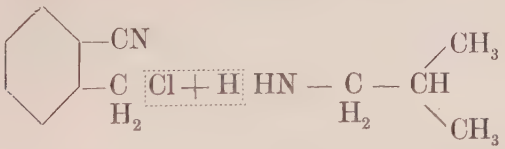
[1]) Beilst. II. 1799 (1051).

bilden können, wodurch aber dann die $\overset{|}{\underset{|}{CH_2}}$ Gruppe zur $\overset{|}{\underset{|}{C}}$=O-Gruppe oxydiert wurde, konnte nicht sicher aufgeklärt werden; ich glaube allerdings bestimmt beobachtet zu haben, daß die Verbindung dann in größerer Menge auftrat, wenn bei der Darstellung der Base erhitzt worden war und wenn zur Reinigung mit lufthaltiger Tierkohle gekocht wurde. Jedenfalls spielt hier der Sauerstoff der Luft eine Rolle.

Das Resultat dieser Versuchsreihe ist ein neuer Beweis für die ganz andere und in gewisser Beziehung anormale Reaktion der o-Verbindung; die äußerst leichte Verseifbarkeit der C = N-Gruppe tritt scharf hervor.

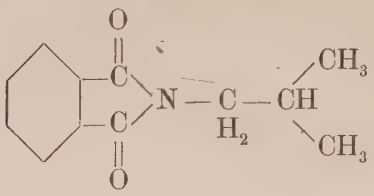
3. o-Cyanbenzylisobutylamin.

Beim folgenden Versuche wurde wieder ein primäres aliphatisches Amin, diesmal aber ein größeres Molekül, in Anwendung genommen und durch Einwirkung von o-Cyanbenzylchlorid auf Isobutylamin in absolut alkoholischer Lösung das sekundäre o-Cyanbenzylisobutylamin dargestellt, das ebenfalls glatt schon in der Kälte sich bildete.



Die Beobachtungen, die bei dieser Verbindung gemacht wurden, sind dieselben, wie die schon beim o-Cyanbenzylmethylamin beschriebenen. Es konnte ebenfalls kein Nitrosamin erhalten werden und auch bei der Darstellung dieser Base war ein Nebenprodukt

entstanden, das von Neumann[1]) aus Phtalimidkalium und Isobutylbromid schon dargestellte Isobutylphtalimid.



Über die Art der Entstehung konnte auch hier keine sichere Aufklärung gefunden werden; es kommt das für Methylphtalimid Gesagte ebenfalls in Betracht. — Die Leichtigkeit der Verseifbarkeit scheint bei dieser Verbindung etwas zurückgedrängt zu sein. (Siehe darüber auch später bei Isobutylphtalimidin.)

4. Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamine.

Nach diesem Versuche wurde wieder zu einer Base der aromatischen Reihe zurückgegriffen, zum Dimethylparaphenylendiamin, das ich nach der in Ber. chem. Ges. 12. 523 gegebenen Vorschrift herstellte. Ich wählte damit ein größeres Molekül als das des vorher verwendeten Anilins und eine Verbindung von größerer Basizität.

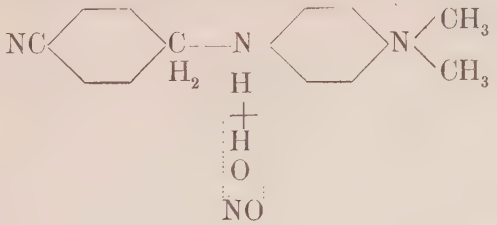
Ich stellte mir zuerst das p-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin aus p-Cyanbenzylchlorid und Dimethylparaphenylendiamin her.

Dann versuchte ich auch hier wieder wie beim p-Cyanbenzylanilin das Nitrosamin darzustellen, durch Eintropfen von Nitritlösung in eine gut gekühlte,

[1]) Ber. 23. 999.

schwach schwefelsaure Lösung der Base. Ein Nitrosamin schied sich nicht ab; durch Ausäthern der sauren Flüssigkeit erhielt ich aber einen Körper, der in langen Nadeln kristallisierte, den p-Cyanbenzaldehyd

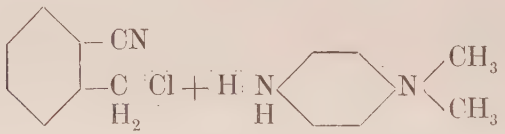
Die Annahme liegt nahe, daß bei dieser Reaktion eine intermediäre Bildung der Nitrosoverbindung stattfindet, daß ebenfalls intermediär durch Oxydation die Benzylidenverbindung entsteht, durch deren Spaltung man dann Aldehyd und primäres Amin erhält. Der Beweis für diese Behauptung konnte geführt werden, wenn es gelang, diese Zwischenprodukte oder wenigstens eins von ihnen zu fassen und auch aus ihnen den Aldehyd darzustellen. Die Versuche, die nun zuerst angestellt wurden, um die Nitrosoverbindung zu erhalten, zeigten, daß diese dann zu fassen war, wenn in sehr schwach H_2SO_4- oder HCl-saurer Lösung gearbeitet wurde. Bei einem Versuche, bei dem in salzsaurer Lösung mit nur einem sehr geringen Überschuß von Säure, als zur Reaktion notwendig war, gearbeitet wurde, erhielt ich 60—70 % Nitrosamin. Bei allen Versuchen aber, die bei Gegenwart von Mineralsäure ausgeführt wurden, war auch mehr oder weniger Aldehyd entstanden. In essigsaurer Lösung dagegen entstand quantitativ das p-Cyanbenzylparadimethylaminophenylnitrosamin.



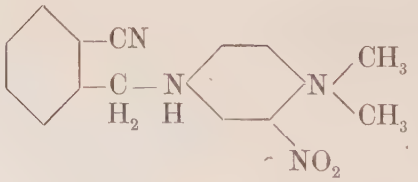
Die Benzylidenverbindung konnte ich aber auch hier nicht erhalten. Bei dem Versuche, den ich anstellte, indem ich das Nitrosamin in absolut ätherischer Lösung mit alkoholischer Salzsäure behandelte, gelangte ich auch bei dieser Base nicht zum Ziele; es war analog wie beim p-Cyanbenzylanilin das salzsaure Salz der sekundären ursprünglichen Base zurückgebildet worden.

Es gelang aber direkt aus dem Nitrosamin den Aldehyd zu erhalten und zwar entstand derselbe schon dann, wenn die Nitrosoverbindung in einer ca. 5 % Mineralsäure einige Stunden stand. Die Wahrscheinlichkeit der intermediären Bildung der Benzylidenverbindung ist vorhanden, wenn es auch nicht gelang, die Base zu fassen.

o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin wurde ebenfalls leicht aus o-Cyanbenzylchlorid + Dimethylparaphenylendiamin hergestellt.

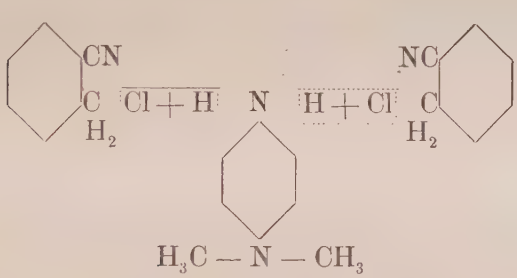


Ein Nitrosamin war auch bei dieser Base nicht zu erhalten; die salpetrige Säure wirkte sowohl in mineralsaurer als auch in essigsaurer Lösung nitrierend ein; es entstand o-Cyanbenzylnitrodimethylparaphenylendiamin.



Auch Aldehyd war nicht gebildet worden und verschiedene andere Versuche den Aldehyd zu bekommen, führten nicht zum Ziele.

Bei der Darstellung des o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamins wurde beobachtet, daß, wenn in starker Konzentration gearbeitet wurde, nicht nur die sekundäre Base entsteht, sondern auch tertiäre und jedenfalls auch quaternäre Ammoniumbase. Letztere konnte ich nicht mit Sicherheit bestimmen, es gelang aber, das sehr schwer lösliche salzsaure Salz des Diorthodicyandibenzyldimethylparaphenylendiamins zu fassen.



Bei den salzsauren Salzen dieser neu dargestellten Basen ist auffallend, daß alle der ortho-Stellung angehörigen mit Wasser kristallisieren, während die der p- und m-Reihe kein Kristallwasser haben. — o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin nimmt bei der Salzbildung 1 HCl auf, die entsprechende p-Verbindung bildet ein Dichlorhydrat.

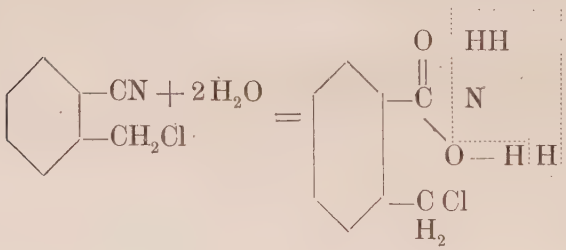
Die Verseifung der CN-Gruppe bei o-Cyanbenzylaminen.

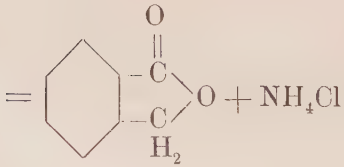
Die Tatsache, daß bei all den eingangs aufgeführten Versuchen zur Darstellung des o-Cyanbenzal-

dehydes die außerordentlich leichte Verseifbarkeit der CN-Gruppe ein Haupthindernis war, das alle Bemühungen zu diesem Körper zu gelangen nutzlos machte, war die Veranlassung, daß auch einige Untersuchungen über die Verseifung der Cyangruppe bei verschiedenen o-Cyanbenzylaminen angestellt wurden.

Es seien hier kurz noch einmal die früher schon erwähnten Resultate bei den Darstellungsversuchen des o-Cyanbenzaldehyds, bei denen Verseifungsreaktionen der CN-Gruppe eingetreten waren, zusammengefaßt.

Th. Posner[1]) erhielt beim Kochen von o-Cyanbenzylchlorid mit Kupfernitratlösung Phtalid.

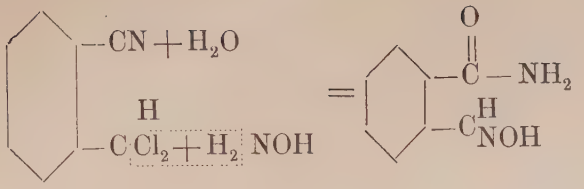


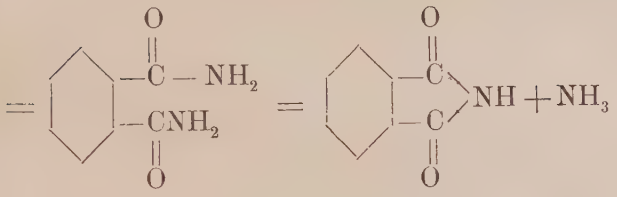


Als er o-Cyanbenzalchlorid mit einer Hydroxylaminlösung erhitzte, resultierte neben o-Cyanbenzaldoxim noch Phtalimid.

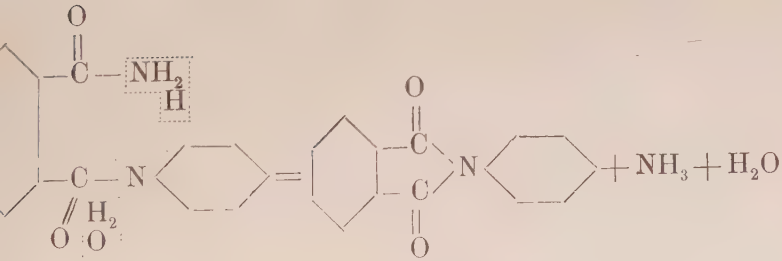
---

[1]) Ber. 30. 1693.





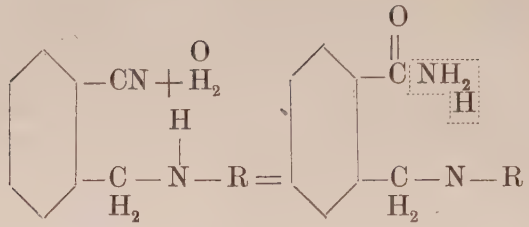
W. Landsberger[1]) erhielt bei der Oxydation von o-Cyanbenzylanilin in schwach alkalischer Lösung Phtalanil.

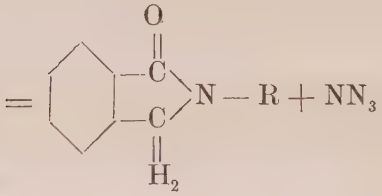


Wenn bei den o-Cyanbenzylaminen die Verseifung der CN-Gruppe normal vor sich geht, dann muß die Reaktion folgendermaßen verlaufen:

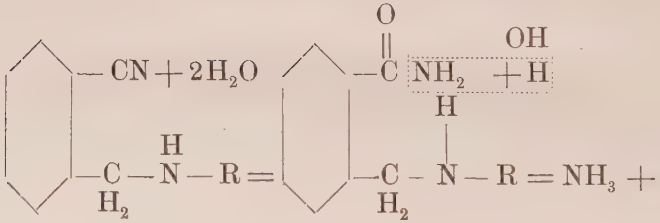
[1]) Patentanmeldung F. 9084. IV. 12. und Ber. 31. 2882.

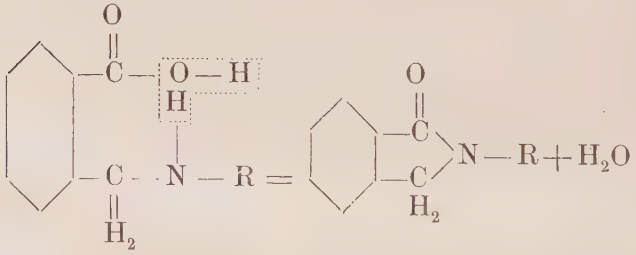
entweder I.





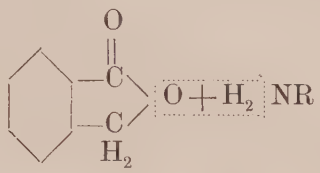
oder II.





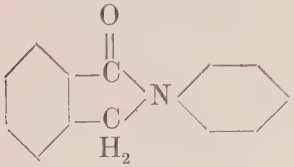
Es müssen also Phtalimide entstehen, die schon von verschiedenen Forschern und auf verschiedene Weise dargestellt wurden. Die Darstellungsweise, die in einem gewissen Zusammenhange in der Reaktion mit den oben beschriebenen Vorgängen steht, ist die

von Graebe[1]) durch Erhitzen von Phtalid im Ammoniakstrom gefundene. Hier wird an dem verseiften Komplex nachträglich der basische Rest substituiert, denn statt NH_3 lassen sich natürlich auch andere Basen wie Anilin, Methylamin etc. anwenden.

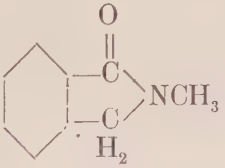


Schon bei der Darstellung des o-Cyanbenzylanilins konnte ich konstatieren, daß in geringer Menge Phtalidanil sich gebildet hatte. Vermutlich konnte dieser Körper nur dadurch entstehen, weil bei der Darstellung der sekundären Base in sehr schwach alkalischer Lösung eine Wasserdampfdestillation vorgenommen wird. Der geringe Überschuß von Alkali mußte eine Verseifung bewirkt haben.

Bei den nun folgenden Versuchen wurde vorerst auch in alkalischer Lösung, in einer 10% K_2CO_3Lösung, gearbeitet. Bei den 3 Basen, mit denen Versuche angestellt wurden, trat jedesmal Reaktion ein und zwar nach der Richtung, wie anfangs vermutet war. Es gelang auf diese Weise Phtalidanil, Methylphtalimidin und Isobutylphtalimidin darzustellen.

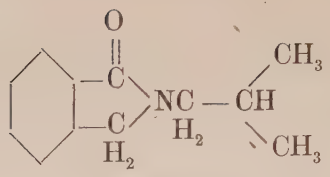


Phtalidanil.



Methylphtalimidin.

[1]) Ber. 17. 2598.



Isobutylphtalimidin.

Beim Methylphtalimidin verlief die Reaktion am leichtesten, schwerer fand beim Phtalidanil und beim Isobutylphtalimidin die Verseifung statt.

Bei der Methylverbindung stellte ich fest, daß die Reaktion wahrscheinlich nur nach einer Richtung verläuft und zwar nach der bei I oben angegebenen Formulierung. Es wurde nämlich aus der alkalischen Flüssigkeit mit Äther das Methylphtalimidin vollkommen herausgelöst. Wäre die Reaktion II miteingetreten, so hätte die alkalische Lösung teilweise das Kaliumsalz der als Zwischenprodukt gebildeten Säure enthalten müssen und erst auf Zusatz von Mineralsäure hätte hier das Zusammenklappen zur Ringbildung stattfinden können. Es konnte aber nach diesen Operationen kein Methylphtalimidin aus der Reaktionsflüssigkeit mehr erhalten werden.

Ein weiterer Versuch zur Verseifung wurde nun mit o-Cyanbenzylanilin in saurer Lösung angestellt. Nach 8stündigem Kochen mit einer 10%HCl hatte sich nichts abgeschieden; es wurde mit NaOH alkalisch gemacht, dabei fiel die unveränderte Base wieder aus.

Der Unterschied zwischen diesen Versuchen in alkalischer und in saurer Lösung ist sehr hervorstechend; bei der sehr verdünnten Lösung von K_2CO_3 eine glatte Reaktion, bei der 10% HCl-Lösung ist die Reaktion vollkommen zurückgedrängt, sie tritt erst bei Anwendung von starker Säure ein.

Experimenteller Teil.

o-Cyanbenzylchlorid [1]).

„Man leitet durch 100 g nahezu siedendes o-Tolunitril solange trockenes Chlorgas, bis eine Zunahme von etwa 30 g erreicht ist und läßt die klare, schwach gelbe Flüssigkeit in einer Schale über Nacht erkalten. Das Produkt erstarrt zu einem Kuchen von derben, glasglänzenden Kristallen, deren Gewicht nach dem Absaugen der flüssig gebliebenen Bestandteile und nach zweimaligem Auswaschen mit kaltem Alkohol etwa 70 g beträgt. Schmelzpunkt 60—61,5°."

Bei der Chlorierung des o-Tolunitrils wurde beobachtet, daß im Sommer bei grellem Sonnenlichte die Einwirkung des Chlors nur dann befriedigend verläuft, wenn, wie dies auch bei der Darstellung des m-Cyanbenzylchlorids vorgeschrieben ist, ein langsamer Chlorstrom bei 150° eingeleitet wird. Bei höherer Temperatur, 180°, nahe am Siedepunkte des Nitrils, trat teilweise Zersetzung ein und die Ausbeuten waren äußerst gering, teils verlief die Reaktion jedenfalls ganz anders. Es wurden auch bei ungünstigerer Beleuchtung die besten Ausbeuten erzielt, wenn Chlor bei einer Temperatur zwischen 150°—160° eingeleitet wurde. Zur Reinigung wurde das zu Kristallen er-

[1]) Ber. 20. 2222.

starrte o-Cyanbenzylchlorid zwei- bis dreimal mit Petroläther gewaschen und zum Schluß nochmals mit Äther nachgespült; es hinterblieb ein reinweißes Produkt. Die Ausbeute betrug über 75 g.

o-Cyanbenzylanilin[1]).

„6 g o-Cyanbenzylchlorid werden allmählich in etwa 14 ccm auf ca. 90° erhitztes Anilin eingetragen. Das Chlorid löst sich sofort auf, die dunkelbraune Lösung wird noch ca. 1 Stunde auf dieser Temperatur erhalten und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumhydroxyd versetzt. Das überschüssige Anilin treibt man durch Dampfdestillation ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und filtriert von einigen Flocken ab. Aus dem Filtrat fällt Kalilauge eine schmutzigweiße Masse, die abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Das Produkt ist fast weiß, leicht löslich in Benzol, Aceton und Alkohol. Schmelzpunkt 124°—126°."

Die Base läßt sich besser aus Ligroin umkristallisieren, aus dem sie in dünnen länglichen Blättchen leicht rein erhalten wird.

Phtalidanil.

Nachdem das überschüssige Anilin durch Dampfdestillation entfernt war, wurde der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, es blieb in geringer Menge ein in der verdünnten Säure sehr schwer löslicher Körper zurück, der abfiltriert wurde und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol mit Tierkohle in schneeweißen, glänzenden Blättchen erhalten wurde. Schmelz-

[1]) Ber. 31. 2882.

punkt 162°—163°. Der Körper ist indifferent gegen Säuren und Alkalien.

Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz 1 Stunde bei 110° getrocknet:

0,1724 g Substanz lieferten bei 21° und 741 mm Barometerstand 10,6 ccm Stickstoff.

$C_{14}H_{11}NO$:
Berechnet: 6,7% N
Gefunden: 6,7% N.

Versuche zur Darstellung des o-Cyanbenzylphenylnitrosamins.

1 g o-Cyanbenzylanilin wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, gut mit Eis gekühlt und allmählich mit einer Lösung von 0,4 g $NaNO_2$ in Wasser versetzt. Es trat keine milchige Trübung, überhaupt keine Veränderung ein, die auf eine Bildung von Nitrosokörper schließen ließ. Die Lösung wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, es ging nichts über, es war also auch keine Benzylidenbase gebildet worden, denn sonst hätte der durch die Spaltung dieser Base entstandene Aldehyd überdestillieren müssen. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich die ursprüngliche Base unverändert und quantitativ wieder ab.

Derselbe Versuch wurde mit der doppelten Menge Natriumnitrit, 0,8 g, wiederholt; das Resultat war genau ebenso; die Base wurde vollständig wieder zurückgewonnen.

Bei einem andern Versuche wurde 1 g o-Cyanbenzylanilin in wenig absolutem Alkohol + absolutem Äther gelöst und nach Zusatz von etwas Eisessig und der berechneten Menge Amylnitrit stehen gelassen.

Beim Verdünnen mit Wasser schied sich nichts ab und die ursprüngliche Base wurde nach Zusatz von Natronlauge unverändert wiedergewonnen.

Versuch zur Darstellung des o-Cyanbenzylidenanilins.

1 g o-Cyanbenzylanilin wurde in absolut trockenem Äther gelöst, gut gekühlt und dann 2 ccm alkoholische Salzsäure und die genügende Menge Amylnitrit zugefügt. Nach 10stündigem Stehen hatte sich eine kleine Menge salzsaures o-Cyanbenzylanilin abgeschieden.

p-Cyanbenzylchlorid[1]).

Für die Darstellung des p-Cyanbenzylchlorides wurde, wie bei der o-Verbindung die Erfahrung gemacht, daß die besten Ausbeuten dann erzielt werden, wenn ein langsamer Chlorstrom in auf 150°—160° erhitztes p-Tolunitril eingeleitet wird. Auch hier wird vorteilhaft zuerst mit Petroläther gewaschen und dann einmal mit Äther nachgespült. Ausbeute bei Anwendung von 100 g p-Tolunitril 80—85 g p-Cyanbenzylchlorid.

p-Cyanbenzylanilin.

12 g p-Cyanbenzylchlorid wurden nach und nach in etwa 30 g Anilin eingetragen, das auf ungefähr 90° erhitzt war. Das Chlorid löst sich leicht auf, während des Eintragens schieden sich schon Kristalle des salzsauren p-Cyanbenzylanilins ab; zum Schluß war die Flüssigkeit zu einem dicken Kristallbrei geworden. Es wurde noch ca. 1 Stunde auf dem sieden-

[1]) Ber. 20. 2222.

den Wasserbade erhitzt, dann wurde das Reaktionsgemisch mit einer verdünnten Natronlauge, die etwas mehr als die berechnete Menge NaOH enthielt, versetzt und um das überschüssige Anilin abzutreiben, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Zurückbleibende wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, von einem sehr schwer löslichen, geringen Teil wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde durch langsames Zutropfen von Kalilauge eine weißgraue Masse gefällt, die abgesaugt und nach dem Trocknen aus Ligroin unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert wurde. Der Körper kristallisiert in schneeweißen, derben Nadeln, destilliert unzersetzt und ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton. Die Ausbeute betrug 90 %. Schmelzpunkt 86°.

0,1807 g Substanz lieferten bei 21° und 741 mm Barometerstand 21,9 ccm Stickstoff.

$C_{14}H_{12}N_2$:
Berechnet: 13,46 % N
Gefunden: 13,47 % N.

Das salzsaure Salz.

Die Base bildet ein in feinen Blättchen kristallisierendes salzsaures Salz. Zur Darstellung wurde 1 g p-Cyanbenzylanilin in ca. 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und 2 ccm alkoholische Salzsäure zugegeben. Schon jetzt schied sich teilweise das Salz aus, das dann durch Zusatz von viel Äther vollkommen gefällt wurde. Umkristallisiert wurde aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol und enthält kein Kristallwasser.

In Lösung und im feuchten Zustande ist es lichtempfindlich und färbt sich grün. Schmelzpunkt bei 215° C. unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz 1 Stunde bei 110° getrocknet.

0,2086 g Substanz lieferten 0,1206 g AgCl.

$C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl$:

Berechnet: 14,49% Cl

Gefunden: 14,30% Cl.

Das Pikrat.

Eine Lösung des salzsauren p-Cyanbenzylanilins wurde in eine solche von Natriumpikrat gegossen; es schied sich dickflüssig ein Pikrat ab, das in Alkohol sehr leicht löslich war und aus Benzol + Ligroin mit einigen Tropfen Alkohol in derben tafelförmigen Kristallen erhalten wurde.

Diparadicyandibenzylanilin.

Bei der Darstellungsbeschreibung des p-Cyanbenzylanilins wurde schon darauf hingewiesen, daß beim Lösen der sekundären Base in verdünnter Salzsäure ein in der Säure sehr schwer löslicher Teil ungefähr in einer Menge von 3% zurückblieb und abfiltriert wurde. Die Verbindung ist löslich in Benzol und Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin, sie wurde aus Alkohol mit Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und in derben, fast wasserhellen Kristallen erhalten.

Die Base destilliert unzersetzt, ist indifferent gegen Alkalien und verdünnte Säuren, sie löst sich in konzentrierter Salzsäure und bildet ein Goldsalz. Schmelzpunkt 181°—182°.

Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz 1 Stunde bei 110° getrocknet.

0,1417 g Substanz lieferten 0,4226 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

$C_{22}H_{17}N_3$:

Berechnet: 81,68% C; 5,3% H

Gefunden: 81,34% C; 5,37% H.

p-Cyanbenzylphenylnitrosamin.

3 g p-Cyanbenzylanilin werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mindestens mit 300 ccm Wasser verdünnt; es wird gut mit Eis gekühlt und langsam, tropfenweise eine Lösung von 1,2 g $NaNO_2$ in Wasser unter fortwährendem Umrühren zugefügt. Der erste Tropfen Nitritlösung verursacht eine milchige Trübung; nach und nach setzt sich am Glasstabe und an den Wandungen des Becherglases eine dickzähe Masse an, die bald kristallinisch zu erstarren beginnt. Nach einigen Stunden wird filtriert. Das Reaktionsprodukt wurde aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; es kristallisierte in derben, weißen Nadeln, die in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther löslich sind. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmelzpunkt 90°. Die Verbindung gab die Liebermannsche Reaktion.

Zur Analyse wurde die gut gepulverte Substanz 24 Stunden im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1906 g Substanz lieferten bei 19° und 738 mm Barometerstand 30 ccm Stickstoff.

$C_{14}H_{11}N_3O$:

Berechnet: 17,72% N

Gefunden: 17,6% N.

Versuche zur Darstellung des p-Cyanbenzylidenanilins.

2 g p-Cyanbenzylphenylnitrosamin wurden in 50 g absolutem Äther gelöst und gut gekühlt. Dann wurden 5 ccm alkoholische Salzsäure zugesetzt; es trat Rotfärbung ein, und nach einiger Zeit schied sich kristallinisch ein Körper ab, dessen Untersuchung ergab, daß salzsaures Cyanbenzylanilin vorlag, das durch Abspaltung der NO-Gruppe zurückgebildet war.

Ein zweiter Versuch wurde so ausgeführt, daß in konzentrierterer Lösung von absolutem Äther unter Zusatz von absolutem Alkohol und mit der doppelten Menge alkoholischer Salzsäure gearbeitet wurde. Das Resultat war ebenfalls negativ.

p-Cyanbenzoylanilin.

6 g p-Cyanbenzylanilin wurden in 80 ccm Aceton gelöst und allmählich mit etwas mehr als der berechneten Menge (3 g) einer wässerigen, kalt gesättigten Lösung von $KMnO_4$ versetzt. Die Temperatur wurde stets unter $+5^0$ gehalten. Das abgeschiedene Mangandioxyd wurde abfiltriert und mit Aceton gut ausgewaschen. Auf dem Wasserbade wurde dann das Aceton des Filtrates abdestilliert. Es blieb im Wasser ein braunes Öl zurück, das mit Benzol aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der Benzollösung und nachdem etwas eingeengt war, schieden sich in feinen wasserhellen Blättchen glänzende Kristalle ab, die aus Benzol + Ligroin umkristallisiert wurden. Der Körper ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, wenig löslich in Ligroin und Wasser; er destilliert unzersetzt und ist indifferent gegen Säuren und Alkalien in der Kälte. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht Ammoniak;

die Cyangruppe wird verseift Nach längerem Kochen trat Lösung ein. Durch die Flüssigkeit wurde ein Wasserdampfstrom geleitet und im Destillat wurde Anilin nachgewiesen. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; es schied sich Terephtalsäure in feinen weißen Kristallen ab.

Der Schmelzpunkt des p-Cyanbenzoylanilins liegt bei 178°—179°.

Zur Analyse wurde die gepulverte Substanz 1 Stunde bei 110° getrocknet.

I. 0,1195 g Substanz lieferten 0,3343 g CO_2 u. 0,0552 g H_2O.

$C_{14}H_{10}N_2O$:

Berechnet: 75,67 % C; 4,5 % H.

Gefunden: 76,3 % C; 5,16 % H.

II. 0,1360 g Substanz lieferten 0,3758 g CO_2 u. 0,0603 g H_2O.

$C_{14}H_{10}N_2O$:

Berechnet: 75,67 % C; 4,5 % H.

Gefunden: 75,36 % C; 4,96 % H.

0,1236 g Substanz gaben bei 22° und 740 mm Barometerstand 14,6 ccm Stickstoff.

$C_{14}H_{10}N_2O$:

Berechnet: 12,61 % N

Gefunden: 13,04 % N.

p-Cyanbenzaldehyd.

Nachdem, wie bei p-Cyanbenzoylanilin beschrieben, die Benzollösung filtriert war, um von den ausgeschiedenen Kristallen zu trennen, wurde das Benzol vollkommen wegdestilliert; es blieb ein gelbbraunes Öl zurück, das nach einigen Tagen zu einem Kristallbrei erstarrte. Ein Teil der Kristallmasse wurde unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der Dampfdestil-

lation unterworfen. Das Destillat roch schwach nach Benzaldehyd; es kristallisierte nichts aus; aber die Flüssigkeit reduzierte Fehlingsche Lösung, und beim Ausäthern wurden in sehr geringer Menge einige Kristalle erhalten, die jedenfalls p-Cyanbenzaldehyd waren.

Ein anderer Teil der Kristallmasse wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgekocht; es blieb ein Teil als Öl ungelöst; beim Erkalten schied sich aus dem Filtrat in geringer Menge in feinen Nadeln p-Cyanbenzaldehyd ab. In der Flüssigkeit war noch der größte Teil unverändertes p-Cyanbenzylanilin enthalten, das auf Zusatz von KOH sich abschied.

Ein zweiter Versuch, bei dem mit der doppelten Menge $KMnO_4$ oxydiert wurde, brachte eine Vermehrung von Cyanbenzoylanilin und auch in geringer Menge von Aldehyd; die Resultate waren aber ebenfalls sehr wenig befriedigend.

Es wurde jetzt ein Versuch angestellt, den p-Cyanbenzaldehyd nach der Vorschrift von Reinglaß[1]) darzustellen: „Zu einer heißen Lösung von 16 g $Cu(NO_3)_2$ in 160 ccm Wasser wurden 8 g p-Cyanbenzylchlorid gegeben. Das Chlorid schmilzt und bleibt als gelbes Öl in der siedenden Flüssigkeit. Nach 16- bis 17stündigem Kochen sind die Öltropfen in Lösung gegangen; die Flüssigkeit ist intensiv grün gefärbt. Beim Erkalten kristallisieren Nadeln aus, die man abfiltriert und in Äther löst.“

Die Ausbeuten bei dieser Methode sind außerordentlich minimal und es ist wenig empfehlenswert, den Aldehyd auf diese Art darzustellen.

[1]) Ber. 24. 2422.

m-Cyanbenzylanilin.

12 g m-Cyanbenzylchlorid wurden nach und nach in etwa 30 g Anilin eingetragen, das auf dem siedenden Wasserbade erhitzt wurde. Das Chlorid löste sich leicht auf. Schon während des Eintragens des Chlorides schieden sich Kristalle von salzsaurem m-Cyanbenzylanilin ab, und zum Schluß war die ganze Masse zu einem Kristallbrei erstarrt. Das Reaktionsgemisch wurde noch etwa eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt; dann wurde mit einer Natronlauge, die etwas mehr als die berechnete Menge NaOH enthielt, alkalisch gemacht und durch Wasserdampfdestillation das Anilin übergetrieben. Der Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und filtriert. Aus dem Filtrat wurde in der Kälte mit Kalilauge eine graue Masse ausgefällt, die aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle in schneeweißen Kristallen kristallisierte. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Äther und in heißem Ligroin. Die Ausbeute beträgt 90 %. Die Base destilliert unzersetzt und schmilzt bei 70°. Die Bildung eines Nebenproduktes konnte hier nicht beobachtet werden.

Zur Analyse wurde die gepulverte Substanz 24 Stunden im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1205 g Substanz lieferten bei 19° und 733 mm Barometerstand 14,6 ccm Stickstoff.

$C_{14}H_{12}N_2$:
Berechnet: 13,46 % N
Gefunden: 13,44 % N.

Das salzsaure Salz.

1 g m-Cyanbenzylanilin wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Salzsäure angesäuert; auf Zusatz von absolutem Äther scheidet sich das salzsaure m-Cyanbenzylanilin ab, das aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkristallisiert wurde. Es kristallisiert in glänzenden Blättchen, die sich am Licht leicht grünlich färben. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei ca. 208°; es hat kein Kristallwasser.

Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz eine Stunde bei 110° getrocknet.

0,1834 g Substanz lieferten 0,1053 g AgCl.

$C_{14}H_{12}N_2HCl$:

Berechnet: 14,49% Cl

Gefunden: 14,20% Cl.

Das Pikrat.

Eine möglichst neutrale Lösung von salzsaurem m-Cyanbenzylanilin wurde heiß in eine solche von Natriumpikrat gegossen. Das ausfallende Pikrat wurde aus verdünntem Alkohol in derben Kristallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 158° lag.

Zur Analyse wurde eine Stunde im Toluolbade getrocknet.

0,1602 g Substanz gaben bei 19° und 742 mm Barometerstand 22,6 cm Stickstoff.

$C_{20}H_{15}N_5O_6$:

Berechnet: 16,03% N

Gefunden: 15,83% N.

m-Cyanbenzylphenylnitrosamin.

3 g m-Cyanbenzylanilin wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser auf ca. 400 ccm verdünnt und gut mit Eis gekühlt. Es wurde dann langsam unter fortwährendem Umrühren eine Lösung von 1,2 g Natriumnitrit in Wasser zugetropft. Schon beim ersten Tropfen Nitritlösung trübte sich die Flüssigkeit milchig und schließlich schied sich an den Gefäßwandungen eine zähe Masse ab, die nach einiger Zeit kristallinisch erstarrte. Nach einigen Stunden wurde filtriert. Die abfiltrierte Nitrosoverbindung wurde aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und in weißen nadelförmigen Kristallen erhalten, die in Aceton, Alkohol, Äther und Benzol löslich waren. Die Ausbeute ist theoretisch. Der Körper gab die Liebermannsche Reaktion. Schmelzpunkt 63°.

Zur Analyse wurde im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,0983 g Substanz lieferten bei 19° und 739 mm Barometerstand 15,6 ccm Stickstoff.

$C_{14}H_{11}N_3O$:

Berechnet: 17,7 % N

Gefunden: 17,9 % N.

Versuch zur Darstellung des m-Cyanbenzylidenanilins.

2 g m-Cyanbenzylphenylnitrosamin wurden in 40 ccm absolutem Äther gelöst und gut gekühlt. Darauf wurden 6 ccm alkoholische Salzsäure zugesetzt; es trat Rotfärbung ein, und nach einiger Zeit hatte sich ein kristallinischer Niederschlag abgeschieden, der lediglich aus zurückgebildetem salzsaurem m-Cyanbenzylanilin bestand.

Diparadicyandibenzylmethylamin.

3 g p-Cyanbenzylchlorid wurden nach und nach in der Kälte in 5 g einer $33^1/_3$ % alkoholischen Lösung von Methylamin eingetragen. Das Chlorid geht leicht in Lösung; nach kurzer Zeit tritt schwache Erwärmung ein, und es scheidet sich in Blättchen ein Salz ab. Nach einigen Stunden wurde mit viel Wasser verdünnt und mit Kalilauge die gebildete Base in Freiheit gesetzt, die ölig sich ausschied. Das Öl wurde mit Äther extrahiert; die ätherische Lösung mit Kaliumhydroxyd getrocknet, und nach dem Filtrieren wurde der Äther abdestilliert. Um noch anhaftendes Methylamin zu entfernen, wurde die Substanz im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure einige Zeit aufbewahrt; die Base erstarrte dann kristallinisch, besonders leicht beim Reiben mit einem Glasstabe. Sollte die Verbindung nicht fest werden, so ist es vorteilhaft, nochmals mit verdünnter Salzsäure aufzunehmen, wieder mit Kalilauge frei zu machen und wie oben beschrieben weiter zu verfahren. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, schwerer löslich in Ligroin und Petroläther. Sie wurde aus Petroläther nach dem Entfärben mit Tierkohle in schneeweißen glänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 67° lag. Die Verbindung destilliert unzersetzt. Aus verdünnt alkoholischer Lösung fällt mit Quecksilberchlorid ein gelblicher, sehr schwer löslicher Niederschlag aus, der beim Erhitzen sich zersetzt; es hinterbleibt ein geringer rotgelber Niederschlag.

Mit Ferrocyankalium gibt der Körper in salzsaurer Lösung einen schwer löslichen kristallinischen Niederschlag.

Natriumnitritlösung wirkt nicht auf die Verbindung ein.

Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure 12 Stunden getrocknet.

0,1522 g Substanz lieferten bei 18° und 738 mm Barometerstand 22,2 ccm Stickstoff.

$C_{17}H_{15}N_3$:

Berechnet: 16,09% N

Gefunden: 16,35% N.

0,1802 g Substanz lieferten 0,5172 g CO_2 und 0,0992 g H_2O.

$C_{17}H_{15}N_3$:

Berechnet: 78,12% C; 5,7% H

Gefunden: 78,2% C; 6,1% H.

Das salzsaure Salz.

Eine alkoholische Lösung der Base wurde mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure und darauf mit viel absolutem Äther versetzt; es fiel das weiße salzsaure Salz aus, das aus schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser umkristallisiert wurde. Das Salz hat kein Kristallwasser. Zur Analyse wurde die gut zerriebene Substanz eine Stunde bei 110° getrocknet.

0,2502 g lieferten 0,1216 g AgCl.

$C_{17}H_{15}N_3 \cdot HCl$:

Berechnet: 12,5% Cl

Gefunden: 12,03% Cl.

Das Goldsalz.

Die schwach salzsaure Lösung des Chlorhydrates schied auf Zusatz einer heißen Goldchloridlösung ein

in feinen gelben Nadeln kristallisierendes Goldsalz ab, das kein Kristallwasser enthält und aus 50% Alkohol umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 169°.

Zur Analyse wurde eine Stunde im Toluolbade getrocknet.

0,2074 g ergaben 0,0678 g Au.

$C_{17}H_{15}N_3 \cdot AuCl_4$:

Berechnet: 32,7% Au

Gefunden: 32,69% Au.

Das Pikrat.

Beim Zusammengießen einer Lösung von salzsaurem Diparadicyandibenzylmethylamin mit einer Natriumpikratlösung schied sich ein schwer lösliches Pikrat ab, das aus verdünntem Alkohol in schönen gelben, derben Kristallen kristallisierte, deren Schmelzpunkt bei 179° lag.

o-Cyanbenzylmethylamin.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurden zwei Wege eingeschlagen, weil vermutet wurde, daß auch hier, wie bei der Paraverbindung sich die tertiäre Base bilden würde; es entstand aber in beiden Fällen die sekundäre Verbindung.

1. 3 g o-Cyanbenzylchlorid wurden allmählich in 5 g einer $33^1/_3$% Lösung von Methylamin in absolutem Alkohol eingetragen und schwach mit Wasser gekühlt. Nach einiger Zeit schieden sich Kristalle ab; schließlich war der Kolben mit einem Kristallbrei vollständig erfüllt. Nach 12stündigem Stehen und öfterem Umschütteln wurde viel Äther zugesetzt und so viel alkoholische Salzsäure, als zur vollständigen

Bildung von salzsaurem Salz nötig war. Nach dem Absetzen wurde filtriert, das Salz in Wasser gelöst, mit Kalilauge die Base in Freiheit gesetzt und unter Zusatz von Kochsalz, um auszusalzen, ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Kaliumhydroxyd getrocknet; es wurde dann filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand war eine weiße, kristallinische Masse.

2. Der nächste Versuch wurde mit einem großen Überschuß von Methylamin ausgeführt, und es wurde etwas verdünnter gearbeitet, um die Reaktion möglichst langsam und ohne Erwärmung verlaufen zu lassen und somit eine eventuelle Bildung tertiärer Base möglichst zurückzudrängen.

3 g o-Cyanbenzylchlorid wurden in 10 g einer $33^1/_3\,\%$ Lösung von Methylamin, die mit 10 ccm absolutem Alkohol verdünnt war, nach und nach eingetragen und zwar so, daß erst dann eine neue kleine Portion Chlorid zugegeben wurde, wenn bereits alles in Lösung gegangen war. Der Verlauf der Reaktion wurde durch die Verdünnung der Methylaminlösung ganz außerordentlich verlangsamt und dauerte Tage. Nach vier Tagen wurde dann auch hier wie bei der ersten Darstellung die Base als weiße kristallinische Masse gewonnen.

Beide Darstellungsweisen lieferten also dasselbe Reaktionsprodukt, die sekundäre Base, eine sehr stark basische, kristallinische Verbindung, die roten Lackmusfarbstoff bläute, außerordentlich hygroskopisch war und sehr leicht an der Luft kohlensaures Salz bildete. Die Base wurde leidlich rein, aus mit Na getrocknetem Petroläther umkristallisiert, in wasserhellen, derben Kristallen erhalten, die aber selbst bei großer Vorsicht schon bei der Kristallisation etwas Kohlensäure

anzogen und sich mit einer weißen Karbonatschicht bedeckten. Alle diese Operationen wurden in einem mit KOH beschickten Exsikkator vorgenommen, in dem auch die Verbindung stets aufbewahrt wurde. Die Base gibt in salzsaurer Lösung mit Ferrocyankalium einen schwer löslichen, kristallinischen Niederschlag.

Ein Nitrosamin konnte auch bei dieser sekundären Base nicht erhalten werden.

Die Ausbeuten betrugen ca. 60%; der Schmelzpunkt der Base liegt zwischen 100° und 105°. Die Verbindung ist leicht löslich im Wasser, Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, schwerer löslich in Ligroin und Petroläther.

Zur Analyse wurde die gut pulverisierte Substanz in einem mit Kaliumhydroxyd gefüllten evakuierten Exsikkator 48 Stunden getrocknet.

0,1806 g Substanz lieferten 0,4779 g CO_2 und 0,1101 H_2O.

$C_9H_{10}N_2$:

Berechnet: 73, 9% C; 6,84% H.

Gefunden: 72,17% C; 6,82% H.

Der Fehler bei dieser Analyse ist auf den Gehalt der Verbindung an Karbonat zurückzuführen, der den Kohlenstoffgehalt herunterdrückt. Auf das Resultat der Wasserstoffbestimmung ist die Einwirkung so gering, daß sie nicht bemerkt wird. Um die Verbindung sicher zu bestimmen, wurde, da die Base so schwer rein zu erhalten war und infolgedessen auch keine scharfen Analysenresultate erwartet werden konnten, keine weitere Analyse damit gemacht, sondern zur genauen Untersuchung der Salze geschritten.

Das salzsaure Salz.

Die Base wurde in Äther gelöst, und auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure schied sich dann das Salz zuerst flockig voluminös ab, wurde aber nach kurzer Zeit kristallinisch. Nach einigen Stunden wurde abgesaugt und dann aus schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkristallisiert. Das Salz kristallisiert in langen seideglänzenden Nadeln, die beim Stehen an der Luft verwittern.

Wasserbestimmung: Die gepulverte Substanz wurde 12 Stunden im Chlorcalciumexsikkator getrocknet; dann wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 110° erhitzt.

0,2516 g Substanz verloren beim Erhitzen 0,0400 g H_2O.

$C_9H_{10}N_2 \cdot HCl + 2\,H_2O$:
Berechnet: 16,4 % H_2O
Gefunden: 15,9 % H_2O.

Zu den Analysen wurde die bei 110° getrocknete, wasserfreie Substanz verwendet.

0,2104 g Substanz lieferten 0,1644 g AgCl.

$C_9H_{10}N_2 \cdot HCl$:
Berechnet: 19,45 % Cl
Gefunden: 19,32 % Cl.

0,1617 g Substanz lieferten bei 18° und 745 mm Barometerstand 21,8 ccm Stickstoff.

$C_9H_{10}N_2 \cdot HCl$:
Berechnet: 15,38 % N
Gefunden: 15,25 % N.

Das Goldsalz.

Eine schwach salzsaure Lösung der Base wurde heiß in eine erwärmte Goldchloridlösung gegossen;

es schied sich ein schwer lösliches Goldsalz ab, das aus 50% Alkohol in gelben Nadeln kristallisierte, die bei 188° schmolzen. Das Salz enthält kein Wasser.

Zur Analyse wurde 1 Stunde bei 110° getrocknet. 0,2144 g Substanz lieferten 0,0868 Au.

$C_9H_{10}N_2 \cdot AuCl_4$:
Berechnet: 40,53% Au
Gefunden: 40,49% Au.

Das Pikrat.

Ein aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadeln kristallisierendes Pikrat erhält man beim Eingießen einer Lösung des salzsauren o-Cyanbenzylmethylamins in eine Natriumpikratlösung. Im Schmelzröhrchen erhitzt färbte sich die Verbindung bei ca. 200° braun und zersetzte sich über 205° vollständig.

Methylphtalimid.

Bei der Darstellung des o-Cyanbenzylmethylamins konnte noch ein Nebenprodukt gefaßt werden. Es schied sich aus den Mutterlaugen, die von der Reinigung der Base herrührten, beim langsamen Verdunsten ein in glänzenden Blättchen kristallisierender Körper ab. Die gleiche Verbindung erhielt ich bei der Darstellung des salzsauren Salzes. Sie schied sich, nachdem das mit Äther gefällte Salz in sehr verdünnter Salzsäure gelöst war, aus der umkristallisiert werden sollte, nach dem Kochen mit Tierkohle, beim Filtrieren aus. Die gesammelten Kristalle wurden aus Wasser umkristallisiert. Sie waren in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in siedendem Wasser; sie lösten sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Der

Körper sublimierte in kleinen Schüppchen; der Schmelzpunkt lag bei 134°. Mit starken Alkalien erhitzt spaltete die Verbindung Methylamin ab. Alle Eigenschaften und das Verhalten des Körpers deuteten darauf hin, daß hier das schon verschiedentlich dargestellte Methylphtalimid vorlag [1]).

0,1361 g Substanz gaben bei 19° und 744 mm Barometerstand 10,8 ccm Stickstoff.

$C_9H_7NO_2$:

Berechnet: 8,7 % N

Gefunden: 8,9 % N.

o-Cyanbenzylisobutylamin.

6 g o-Cyanbenzylchlorid wurden allmählich in eine Mischung von 6 g Isobutylamin mit 15 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Die Lösung erwärmte sich etwas, und über Nacht hatten sich reichlich Kristalle abgeschieden, so daß die ganze Masse zu einem Kristallbrei erstarrt war. Das Reaktionsgemenge wurde in einem Scheidetrichter mit viel Wasser versetzt und durch Zusatz von etwas Salzsäure vollkommen in Lösung gebracht. Dann wurde Natronlauge zugegeben bis zur deutlich alkalischen Reaktion; die Base schied sich teilweise ölig aus; ein großer Teil blieb gelöst; nach Zusatz von Kochsalz wurde ausgeäthert. Der Äther wurde mit Kaliumhydroxyd getrocknet; es wurde dann filtriert und der Äther wieder abdestilliert. Der Rückstand war ein gelbliches Öl, das zur Entfernung von noch anhaftendem Isobutylamin im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure 48 Stunden aufbewahrt wurde. Ausbeute ca. 80 %.

[1]) Beilstein II. 1799 (1051).

Es wurde versucht, die Base bei gewöhnlichem Druck zu destillieren; dies gelang aber nicht; es trat Zersetzung ein. Auf die Analyse der freien Base wurde verzichtet.

Ein Nitrosamin konnte von dieser Base ebenfalls nicht erhalten werden.

Das salzsaure Salz.

Aus einer ätherischen Lösung der Base schied alkoholische Salzsäure in reichlicher Menge das salzsaure Salz ab, das aus schwach chlorwasserstoffsaurem Wasser in großen, derben, wasserhellen Kristallen erhalten wurde. Das Salz färbt sich im Schmelzröhrchen bei ca. 200° braun, bei ca. 235°—236° tritt Verkohlung ein.

Zur Analyse wurde das fein gepulverte Salz 15 Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,3290 g Substanz verloren beim Erhitzen 0,0201 g H_2O.

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot HCl + H_2O$:

Berechnet: 7,4% H_2O

Gefunden: 6,1% H_2O.

Chlorbestimmung: Das bis zur Gewichtskonstanz erhitzte, wasserfreie Salz wurde analysiert.

0,2692 g Substanz lieferten 0,1696 g AgCl.

$C_{12}H_{16}N_2 \cdot HCl$:

Berechnet: 15,8% Cl

Gefunden: 15,6% Cl.

Das Pikrat.

Beim Eingießen einer Lösung von salzsaurem o-Cyanbenzylisobutylamin in eine Lösung von Natriumpikrat schied sich das schwer lösliche Salz der Pikrin-

säure ab. Es wurde aus 50 % Alkohol umkristallisiert in schönen, goldgelben, glänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 136°—138° lag.

Zur Analyse wurde im Toluolbade getrocknet.

0,1178 g Substanz ergaben bei 20° und 752 mm Barometerstand 17,6 ccm Stickstoff.

$C_{18}H_{19}N_5O_7$:

Berechnet: 17,2 % N

Gefunden: 16,9 % N.

Isobutylphtalimid.

Auch bei der Darstellung dieser Base entstand in geringer Menge ein Nebenprodukt, entsprechend wie bei der Methylverbindung, hier das Isobutylphtalimid. Der Körper blieb beim Lösen des mit Äther ausgefällten salzsauren o-Cyanbenzylisobutylamins in der Kälte ungelöst zurück; war erhitzt worden, so schied er sich schon bei geringer Abkühlung und viel früher als das salzsaure Salz in Blättchen ab. Die Verbindung destilliert unzersetzt, schmilzt bei 91°—92° und ist indifferent gegen Säuren. Sie ist in Wasser schwer löslich und löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht. Aus Ligroin kristallisierte die Verbindung in derben, wasserhellen Tafeln. Die Eigenschaften deuten darauf hin, daß das von Neumann[1]) auf andere Weise dargestellte Isobutylphtalimid vorliegt.

Zur Analyse wurde 24 Stunden im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1305 g Substanz lieferten 0,3388 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

$C_{12}H_{13}O_2N$:

Berechnet: 70,9 % C; 6,4 % H

Gefunden: 70,81 % C; 6,55 % H.

[1]) Ber. 23, 999.

p-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin.

10 g p-Cyanbenzylchlorid wurden allmählich in eine Lösung von 15 g Dimethylparaphenylendiamin[1]) in 40 ccm absolutem Alkohol eingetragen und ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse kristallinisch. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit verdünntem Alkohol nachgewaschen; dann wurde der auf dem Filter gebliebene Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung mit Kalilauge die Base frei gemacht, die als gelbe Masse ausfiel. Nach einiger Zeit wurde filtriert und getrocknet. — Das vorher zurückgebliebene alkoholische Filtrat wurde etwas eingeengt, mit Salzsäure angesäuert, stark mit Wasser verdünnt und dann ebenfalls mit Kalilauge versetzt, um die darin gelöste, sehr unreine Base frei zu machen. Nachdem getrocknet war, wurde aus einer Mischung von Benzol mit Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die Verbindung kristallisiert in dünnen, gelben Blättchen und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer dagegen in Ligroin, Petroläther und Wasser. Die Base destilliert unzersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°. Die Ausbeute betrug 80 %.

Zur Analyse wurde die Substanz auf dem Wasserbade getrocknet.

0,1280 g Substanz gaben bei 21° und 739 mm Barometerstand 19,2 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{17}N_3$:

Berechnet: 16,73 % N

Gefunden: 16,92 % N.

[1]) Dargestellt nach Ber. 12. 523.

Mit Ferrocyankalium bildet die Base eine schwer lösliche kristallinische Verbindung.

Das salzsaure Salz.

Das in säulenförmigen Kristallen kristallisierende salzsaure Salz wurde dargestellt, indem zu einer absolut alkoholischen Lösung der Base alkoholische Salzsäure gegeben wurde. Das so gebildete Salz wurde durch absoluten Äther abgeschieden und nach einiger Zeit abfiltriert. Das Salz wurde aus schwach salzsaurem Wasser umkristallisiert. Es löst sich in Alkohol und warmem Wasser leicht, schwerer in kaltem Wasser. Die warme Lösung zersetzt sich teilweise und färbt sich violett.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz fein gepulvert, mit Äther gewaschen und dann 12 Stunden im Schwefelsäureexsikkator getrocknet.

0,2353 g Substanz lieferten 0,1928 g AgCl.

$C_{16}H_{17}N_3 \cdot 2\,HCl$:

Berechnet: 21,9 % Cl

Gefunden: 20,3 % Cl.

Das Salz verliert leicht Salzsäure. Nachdem 2 Stunden auf 110° erhitzt war, wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt.

0,2431 g Substanz verloren 0,0161 g.

Berechnet für den Verlust von 1 HCl = 9,5 %

Gefunden: 6,62 %.

0,2192 g Substanz lieferten 0,1170 g AgCl.

$C_{16}H_{17}N_3 \cdot HCl$:

Berechnet: 12,34 % Cl

Gefunden: 13,2 % Cl.

Das schwefelsaure Salz der Base ist bedeutend schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Das Pikrat.

Die Base bildet ein in Nadeln kristallisierendes Pikrat, das dargestellt wurde, indem in eine Natriumpikratlösung eine Lösung des salzsauren Salzes eingegossen wurde. Das Pikrat ist in Alkohol sehr schwer löslich und zersetzt sich beim Umkristallisieren teilweise, indem es sich grün färbt.

p-Cyanbenzylparadimethylaminophenylnitrosamin.

5 g p-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin wurden unter Zusatz von 10 g Eisessig und einigen Tropfen Salzsäure in 1000 g Wasser gelöst und gut mit Eis gekühlt. Dann wurde langsam tropfenweise unter Umrühren eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in Wasser zugefügt; es schied sich ein voluminöser, flockiger Niederschlag ab, der nach ca. 1 Stunde abfiltriert werden konnte. Das gebildete Nitrosamin wurde aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert, aus dem es in gelben Nadeln kristallisierte. Die Ausbeute war quantitativ. Der Schmelzpunkt lag bei 105°– 106°. Der Körper gab die Liebermannsche Reaktion.

Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz 24 Stunden im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1448 g Substanz gaben bei 17° und 744 mm Barometerstand 25,2 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{16}N_4O$:
Berechnet: 20,0% N
Gefunden: 19,8% N.

p-Cyanbenzaldehyd.

Bei den Versuchen zur Darstellung des p-Cyanbenzylparadimethylaminophenylnitrosamins wurden folgende Wege eingeschlagen:

1. Ich verfuhr nach den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des p-Cyanbenzylphenylnitrosamins; es wurde 1 g Base in 150 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, gut mit Eis gekühlt und dann tropfenweise ein geringer Überschuß (0,4 g) Natriumnitrit in Lösung zugesetzt. Zuerst färbte sich die Flüssigkeit dunkelviolett; nach einiger Zeit trat Trübung ein; die Farbe ging allmählich in schmutzigbraun über, und es hatten sich harzige Massen in geringer Menge abgeschieden. Nach 12 Stunden wurde die saure Flüssigkeit ausgeäthert. Nachdem der Äther abdestilliert war, hinterblieb eine dicke, ölige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu langen, derben, nadelförmigen Kristallen erstarrte. Der Körper löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton und in heißem Wasser, schwer in Ligroin, Petroläther und in kaltem Wasser. Aus Wasser mit Zusatz von etwas Tierkohle wurde umkristallisiert. Die Verbindung kristallisierte bei guter Kühlung fast quantitativ in langen, weißen Nadeln aus, die schwach benzaldehydartig rochen. Schmelzpunkt 101°—102°. Die Ausbeute betrug 70—80%. Durch die Analyse wurde festgestellt, daß die Verbindung der p-Cyanbenzaldehyd ist. Die Substanz zur Analyse wurde fein gepulvert und 24 Stunden im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getroknet.

0,1567 g Substanz lieferten 0,4205 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

C_8H_5NO:
Berechnet: 73,3% C; 3,8% H
Gefunden: 73,19% C; 3,9% H.

Die ausgeätherte Flüssigkeit wurde dann schwach alkalisch gemacht und wiederum ausgeäthert; nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb nur wenig eines braunen Öles.

2. Ein weiterer Versuch wurde angestellt, indem 5 g Base mit der berechneten Menge Salzsäure (= 3 Moleküle) in Wasser gelöst wurden und bei starker Kühlung allmählich 2 g Natriumnitrit gelöst tropfenweise zugegeben wurde. Auch hierbei trat zuerst eine dunkelviolette Färbung ein; bald schieden sich aber weißgraue, klebrige Massen in großer Menge ab, die nach einigen Stunden zu dunklen, harzigen Klumpen erstarrt waren. Es wurde filtriert. Die sehr schwach saure Flüssigkeit wurde ausgeäthert; es waren geringe Mengen Aldehyd entstanden, die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückblieben. Die Hauptmasse des Reaktionsproduktes bildeten die abfiltrierten, harzigen Klumpen, die aus Alkohol umkristallisiert wurden und deren Untersuchung ergab, daß die Nitrosoverbindung der angewendeten Base vorlag.

3. Ein dritter Versuch, der mit der genau berechneten Menge Natriumnitrit in sehr schwach schwefelsaurer Lösung ausgeführt wurde, ergab ebenfalls teils Aldehydbildung, teils Bildung von Nitrosoverbindung; allerdings schien es, als ob bei Anwendung von Schwefelsäure die Überführung in Aldehyd schneller und besser vor sich geht.

4. Der gleiche Versuch wurde mit Salzsäure ausgeführt; es wurde nach etwa 3 Stunden filtriert. Die

Ausbeute an Nitrosoverbindung war gut, Aldehyd war auch entstanden.

Das Ergebnis der Versuche ist also der Beweis dafür, daß bei Anwesenheit von Mineralsäure die Nitrosoverbindung nicht beständig ist; sie zerfällt; die NO-Gruppe wird jedenfalls abgespalten und oxydiert sich mit Luftsauerstoff zu NO_2; dies wiederum oxydiert die Verbindung zur Benzylidenbase, die dann in Aldehyd und Dimethylparaphenylendiamin zerfällt. Bei Anwendung von Essigsäure findet quantitativ die Bildung von Nitrosoverbindung statt, die auch in essigsaurer Lösung beständig ist.

Versuche zur Darstellung von p-Cyanbenzaldehyd aus p-Cyanbenzylparadimethylaminophenylnitrosamin.

Die oben beschriebenen Versuche deuten an, daß die isolierte Nitrosoverbindung als Zwischenprodukt entsteht und daß aus der Nitrosoverbindung oder über sie der Aldehyd sich bildet. Dies zu beweisen stellte ich folgende Versuche an:

1 g p-Cyanbenzylparadimethylaminophenylnitrosamin wurde fein gepulvert mit Wasser angeschlämmt und auf 150 ccm verdünnt; dann wurden 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und in einer gut verschlossenen Flasche 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurde gut durchgeschüttelt. Die Nitrosoverbindung ging langsam in Lösung. Nach 48 Stunden wurde ausgeäthert, der Äther abdestilliert, und es blieb der gebildete Aldehyd in einer Ausbeute von ca. 60% zurück.

Bei einem zweiten Versuche wurde insofern anders verfahren, als zu der oben angegebenen Mischung

noch 0,2 g Natriumnitrit zugesetzt wurde. Der Erfolg war der, daß die Ausbeute verbessert wurde; sonst verlief der Versuch ebenso, wie der oben beschriebene.

Versuch zur Darstellung von p-Cyanbenzylidendimethylparaphenylendiamin.

Da es wahrscheinlich ist, daß die Bildung des Aldehydes von der Nitrosoverbindung über die Benzylidenverbindung stattfindet, so versuchte ich auch diese zu fassen.

1 g p-Cyanbenzylparadimethylaminophenylnitrosamin wurde in 100 g über Natrium getrockneten Äther unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol gelöst; dann wurden 5 ccm alkoholische Salzsäure zugesetzt. Es trat sofort eine milchige Trübung ein und nach einigen Stunden hatte sich ein Niederschlag abgesetzt, der aus salzsaurem p-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin bestand. Aldehyd war nicht gebildet worden.

o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin.

10 g o-Cyanbenzylchlorid wurden allmählich in eine Lösung von 15 g Dimethylparaphenylendiamin in 50 ccm absolutem Alkohol eingetragen und gelöst. Dann wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich reichlich Kristalle ab, die abgesaugt und mit verdünntem Alkohol nachgewaschen wurden. Die Masse wurde dann wieder in wenig Alkohol, dem 2 Tropfen alkoholische Salzsäure zugesetzt waren, gelöst und umkristallisiert. Zur Darstellung der freien Base wurde das Salz in sehr viel Wasser gelöst; nach Zusatz von Kalilauge scheidet sich die Base ab, die

abgesaugt und aus verdünntem Alkohol in gelblich weißen Kristallen erhalten wurde. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Ligroin, Petroläther und Wasser. Die Base destilliert unzersetzt; der Schmelzpunkt liegt bei 135°; bei 110° trat Braunfärbung ein. Kristallform prismatische Säulen.

Zur Analyse wurde die fein zerriebene Substanz 24 Stunden im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1039 g Substanz gaben bei 18° und 739 mm Barometerstand 15,5 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{17}N_3$:
Berechnet: 16,73 % N
Gefunden: 16,75 % N.

Das salzsaure Salz.

Das Salz wurde wie soeben beschrieben direkt bei der Darstellung der Base gewonnen. Es kristallisiert aus Alkohol in rhombischen Tafeln. Auf Zusatz von Wasser tritt Gelbfärbung ein; die Masse erstarrt; es wird Wasser aufgenommen. Aus Wasser kristallisiert das Salz in dünnen gelben Nadeln.

Zur Wasserbestimmung wurde die zerriebene Substanz 24 Stunden über Chlorcalcium getrocknet.

I. 0,2182 g Substanz verloren beim Erhitzen 0,0336 g H_2O.

$C_{16}H_{18}N_3Cl + 3\,H_2O$:
Berechnet: 15,8 % H_2O
Gefunden: 15,4 % H_2O.

II. 0,1692 g Substanz verloren beim Erhitzen 0,0249 g H_2O.

$C_{16}H_{18}N_3Cl + 3\,H_2O$:
Berechnet: 15,8 % H_2O
Gefunden: 14,72 % H_2O.

Für die zweite Bestimmung war die Substanz 48 Stunden im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet worden. Zur Chlorbestimmung wurde die durch Erhitzen vom Wasser befreite Substanz verwendet.

0,1788 g Substanz lieferten 0,0896 g AgCl.

$C_{16}H_{18}N_3Cl$:
Berechnet: 12,34 % Cl
Gefunden: 12,39 % Cl.

Eine zweite Chlorbestimmung wurde mit dem wasserhaltigen Salz ausgeführt, um festzustellen, daß beim Erhitzen nicht Salzsäure verloren gegangen war.

0,2211 g Substanz lieferten 0,0896 g AgCl

$C_{16}H_{18}N_3Cl + 3\,H_2O$:
Berechnet: 10,39 % Cl
Gefunden: 10,02 % Cl.

Das Pikrat.

Eine Lösung von salzsaurem o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin wurde in eine Natriumpikratlösung eingetragen; es schied sich ein schwer lösliches Pikrat ab, das in Alkohol ziemlich schwer löslich war. Aus absolutem Alkohol wurde umkristallisiert. Das Pikrat schied sich in prachtvollen, orangeroten, spießigen, derben Nadeln ab. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen trat bei 185° Dunkelfärbung ein; bei ca. 205° schmilzt der Körper unter vollständiger Zersetzung.

Diorthodicyandibenzyldimethylparaphenylendiamin.

Bei den Versuchen zur Darstellung des o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamins wurde einmal in größerer Konzentration gearbeitet. Statt 50 ccm Alkohol zur Verdünnung wurden nur 20 ccm angewendet. Ein anderesmal wurde Benzol statt Alkohol zur Verdünnung genommen. Es entstanden hierbei neben der gewünschten Base noch andere basische Körper, von denen der eine nicht von der sekundären Base zu trennen war. Er gab ein gelbes, schön kristallisierendes Pikrat, das aber stets mit dem Pikrat von o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin vermengt war.

Es gelang mir, das salzsaure Salz einer Base zu isolieren, dessen Chlorbestimmung vermuten läßt, daß hier das Salz der tertiären Base entstanden war. Aus Materialmangel konnten weitere Untersuchungen nicht damit angestellt werden.

Das Salz schied sich schon in sehr starker Verdünnung kristallinisch aus der schwach salzsauren Lösung ab, in der das zuerst erhaltene Reaktionsprodukt gelöst wurde. Es kristallisierte aus schwach saurem Wasser, in dem es in der Kälte ziemlich schwer löslich war. Beim Erhitzen der Lösung trat eine violette Färbung ein. Zur Analyse wurde im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,2542 g Substanz lieferten 0,0908 g AgCl.

$C_{24}H_{23}N_4Cl$:

Berechnet: 8,82 % Cl

Gefunden: 8,83 % Cl.

o-Cyanbenzylnitrodimethylparaphenylendiamin.

1 g salzsaures o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin wurde in 100 ccm Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und gut mit Eis gekühlt. Dann wurde eine Lösung von 0,4 g Natriumnitrit in Wasser tropfenweise zugesetzt. Ein Nitrosamin schied sich nicht ab; aber die Flüssigkeit färbte sich orangegelb und wurde nach längerem Stehen rotbraun. Nach 10 Stunden wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht; es schied sich ein schmutzig roter Niederschlag ab, der aus Äther in prachtvollen roten Nadeln kristallisierte. Zur Analyse wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, dann fein gepulvert und über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt lag zwischen 138°—139°.

0,1324 g Substanz gaben bei 18° und 740 mm Barometerstand 22,6 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{16}N_4O_2$:

Berechnet: 18,96 % N

Gefunden: 19,18 % N.

0,1486 Substanz lieferten 0,3540 g CO_2 und 0,0724 g HO_2.

$C_{16}H_{16}N_4O_2$:

Berechnet: 64,87 % C; 5,40 % H

Gefunden: 64,97 % C; 5,45 % H.

Nachdem sich dieser Nitrokörper in der starken Verdünnung schon so leicht bildete, war es wahrscheinlich, daß die Nitrierung der Base mit starker Salpetersäure momentan vor sich gehen mußte; der Versuch bestätigte dies.

Eine Probe salzsaures o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin wurde mit Salpetersäure übergossen.

Das Salz löste sich, und nach dem Verdünnen mit Wasser war die Flüssigkeit orangegelb gefärbt. Auf Zusatz von Natronlauge fiel der rote, basische Nitrokörper aus, der ausgeäthert wurde. Aus Alkohol kristallisierte die Verbindung in roten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 138° lag.

Versuche zur Darstellung des o-Cyanbenzylparadimethylaminophenylnitrosamins.

Wie soeben beschrieben, entstand bei der Einwirkung von salpetriger Säure in mineralsaurer Lösung auf o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin statt der Nitrosoverbindung ein Nitrokörper. Zur Darstellung des Nitrosamins wurden noch folgende Versuche angestellt:

1. 1 g o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin wurde in 100 ccm Wasser unter Zusatz von Eisessig gelöst und gut gekühlt. Dann wurde allmählich eine wässerige Lösung von Natriumnitrit zugetropft. Nach ca. 10 Stunden wurde die saure Lösung ausgeäthert; es löste sich aber nichts im Äther. Auf Zusatz von Natronlauge zur wässerigen Lösung fiel ein schmutzigroter Niederschlag aus. Auch hier war der bei 138° schmelzende rote Nitrokörper entstanden.

2. 1 g o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin wurde in wenig Alkohol gelöst, etwas Eisessig zugefügt und so viel Amylnitrit, wie zur Bildung des Nitrosamins nötig wäre. Nach 10 Stunden wurde gut mit Wasser verdünnt; es schied sich nichts aus. Auf Zusatz von Natronlauge wurde die unveränderte Base wieder ausgefällt.

Über die Verseifung der Cyangruppe bei o-Cyanbenzylaminen.

Schon bei der Darstellung des o-Cyanbenzylanilins wurden geringe Mengen von Phtalidanil als Nebenprodukt gebildet. Es konnte diese Verseifung der Cyangruppe sowohl bei der Wasserdampfdestillation, bei der ein geringer Überschuß von Alkali die Reaktion bewirkt, als auch durch das Erhitzen mit verdünnter Salzsäure vor sich gegangen sein. Zur Aufklärung dieser Reaktion wurden die folgenden Versuche angestellt.

Phtalidanil.

3 g o-Cyanbenzylanilin wurden in einer Lösung von 6 g Kaliumkarbonat in 50 ccm Wasser 12 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es entweicht Ammoniak; die Cyangruppe wird verseift. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und dann mit 50% Alkohol + Salzsäure aufgenommen und etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde filtriert. Nach dem Erkalten schied sich allmählich in reichlicher Menge ein in glänzenden, weißen Blättchen kristallisierender Körper aus, der gegen Säuren und Alkalien indifferent war. Er wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 162°—163°. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Die Analysensubstanz wurde eine Stunde bei 110° getrocknet.

0,1662 g Substanz gaben bei 18° und 744 mm Barometerstand 10,2 ccm Stickstoff.

$C_{14}H_{11}NO$:

Berechnet: 6,7% N

Gefunden: 6,9% N.

Versuch zur Verseifung der Cyangruppe bei o-Cyanbenzylanilin in saurer Lösung.

2 g o-Cyanbenzylanilin wurden mit 50 ccm 10% Salzsäure 8 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht; es fiel das unveränderte o-Cyanbenzylanilin wieder aus.

Methylphtalimidin.

0,5 g o-Cyanbenzylmethylamin wurden mit einer Lösung von 2 g Kaliumkarbonat in 20 ccm Wasser 10 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die klare Flüssigkeit wurde ausgeäthert; der Äther mit Kaliumhydroxyd getrocknet und nach dem Filtrieren abdestilliert. Es hinterblieb ein weißer, kristallinischer Rückstand, der aus Ligroin in glänzenden, weißen Nadeln kristallisierte, deren Schmelzpunkt zwischen 115° und 116° lag.

Zur Analyse wurde die gut zerriebene Substanz 24 Stunden im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1279 g Substanz lieferten 0,3441 g CO_2 und 0,0731 g H_2O.

C_9H_9NO:

Berechnet: 73,5% C; 6,12% H

Gefunden: 73,4% C; 6,10% H.

Die Verbindung löste sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol; sie war löslich in Wasser und Ligroin.

Isobutylphtalimidin.

3 g o-Cyanbenzylisobutylamin wurden mit 50 g einer 2% Kaliumkarbonatlösung 12 Stunden unter

Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es schied sich nach und nach ein Öl ab, das mit 10% Salzsäure gut durchgeschüttelt und einmal zum Sieden erhitzt wurde. Nun wurde ausgeäthert, mit Kaliumhydroxyd getrocknet und nach dem Filtrieren der Äther abdestilliert. Es blieb ein gelbliches Öl zurück, das sich mit Alkohol, Benzol, Äther mischte und das unzersetzt zwischen 310° und 312° destillierte und gegen Säuren und Alkalien indifferent war.

Zur Analyse wurde die viermal fraktionierte Substanz 8 Tage im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1820 g Substanz lieferten 0,5182 g CO_2 und 0,1348 g H_2O.

$C_{12}H_{15}NO$:

Berechnet: 76,2% C; 7,94% H

Gefunden: 74,9% C; 7,98% H.

Das schlechte Resultat bei der Kohlenstoffbestimmung erklärt sich dadurch, daß die Substanz noch etwas wasserhaltig war. Zur Stickstoffbestimmung wurde die Verbindung $1^1/_2$ Stunden im Toluolbade erhitzt.

0,1349 g Substanz gaben bei 18° und 750 mm Barometerstand 9,4 ccm Stickstoff.

$C_{12}H_{15}NO$:

Berechnet: 7,6% N

Gefunden: 7,9% N.

Ergebnisse der Untersuchung.

Die aus den beschriebenen Versuchen sich ergebenden Resultate sind kurz die folgenden:

1. Die Stellung der Cyangruppe in den Benzyl-

aminen ist entscheidend für die Bildung der Nitrosamine; die Orthocyanverbindung gibt kein Nitrosamin.

2. Bei Orthostellung der Cyangruppe tritt eine so leichte Verseifung ein, daß es bisher nicht möglich war, aus o-Cyanbenzylchloriden die entsprechenden o-Cyanbenzylalkohol resp. o-Cyanbenzaldehyd zu gewinnen.

3. Bei der Verseifung der Cyangruppe bei Orthocyanbenzylaminen unter den im experimentellen Teil geschilderten Bedingungen tritt sehr leicht Ringschluß ein, unter Bildung von Phtalidderivaten. Insbesondere konnte dabei eine allgemein brauchbare Methode zur Herstellung der Phtalidamine ausgearbeitet werden, die es gestattet, diese Verbindungen bequem darzustellen.

4. Die von O. Fischer entdeckte Reaktion der Bildung von aromatischen Aldehyden aus Benzylanilinen durch intermediäre Oxydation zu Benzylidenverbindungen, verläuft, falls man zur Oxydation energisch wirkende Mittel, wie Permanganat anwendet, nicht eindeutig, da hierbei auch Benzoylverbindungen gebildet werden.

5. Die aliphatischen N-substituierten Phtalidamine wie N-Methylphtalidamin etc. sind äußerst oxydabel, da schon durch Sauerstoff der Luft z. B. beim Behandeln mit lufthaltiger Tierkohle Oxydation zu Phtalimiden eintritt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der K. Universität Erlangen auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung von Herrn Professor Dr. O. Fischer ausgeführt.

Es ist mir eine äußerst angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die mir bei der Arbeit stets gewährte Unterstützung, für das mir in reichem Maße gezeigte Wohlwollen und für das große Interesse, das er jederzeit meinen Studien entgegenbrachte, an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Kurt Wolter, wurde am 29. September 1877 zu Finsterwalde, Provinz Brandenburg, als Sohn des verstorbenen Tuchfabrikbesitzers Hugo Wolter und seiner Ehefrau Auguste geb. Schnabel geboren.

Ich bin Preuße und bekenne mich zur evangelisch-lutherischen Konfession.

Meine erste Schulbildung erhielt ich in der Mittelschule meiner Heimatsstadt, darauf besuchte ich das Realgymnasium zu Dessau und wandte mich dann der Apothekerlaufbahn zu.

Vom Wintersemester 1902/3 bis zum Wintersemester 1907/08 studierte ich in München und Erlangen Pharmazie, Chemie, Bakteriologie und Nahrungsmittelchemie, bestand im Frühjahr 1905 das pharmazeutische Staatsexamen an der Universität München und im Sommer 1907 das Staatsexamen für Nahrungsmittelchemiker an der Universität Erlangen. Mein Universitätsstudium beendigte ich mit Abschluß vorliegender Arbeit.